

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

10/069278

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 19 SEP 2000

WIPO

PCT

EP 00/07479

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung

4

Aktenzeichen:

199 41 423.8

Anmeldetag:

30. August 1999

Anmelder/Inhaber:

Stockhausen GmbH & Co KG, Krefeld/DE

Bezeichnung:

Polymerzusammensetzung und ein Verfahren zu
dessen Herstellung

IPC:

C 08 F, C 08 L, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.München, den 20. Juni 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Brand

Polymerzusammensetzung und ein Verfahren zu dessen Herstellung

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung hydrophiler, quellfähiger Polymerzusammensetzungen für wäßrige Flüssigkeiten.

Polymerisate, die große Mengen von wäßrigen Flüssigkeiten, insbesondere Körperflüssigkeiten wie Urin aufnehmen, sind als superabsorbierende Polymere bekannt.

Die Herstellung der Polymerisate erfolgt durch radikalische Polymerisation unter vorzugsweiser Verwendung von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure und deren Alkalisalze, in wäßriger Lösung oder nach den Verfahren der inversen Suspensions- oder Emulsionspolymerisation, wie sie in US 4,286,082, DE-PS 2706135, US 4,340,706, DE-PS 3713601 und DE-PS 2840010 beschrieben werden.

Durch die Auswahl der Monomerenzusammensetzung, der Vernetzer sowie der Polymerisationsbedingungen und der Verarbeitungsbedingungen für das Polymerisatgel lassen sich Polymerisate mit unterschiedlichen Absorbereigenschaften herstellen. Weitere Variationsmöglichkeiten bietet die Herstellung von Pfropfpolymerisaten, beispielsweise unter Verwendung chemisch modifizierter Stärke, Cellulose und Polyvinylalkohol nach DE-OS 2512846 und die Nachbehandlung von Polymerisatgelen oder der pulverförmigen Harze durch Nachvernetzung der Oberflächen der Polymerisatpartikel, beispielsweise nach DE 4020780 C1.

Für die Verwendung der Polymerisate im Hygiene- und Sanitärbereich werden Polymerisate erzeugt, deren Neutralisationsgrad etwa zwischen 50 und 80 Mol-%, bezogen auf die polymerisierten, Säuregruppen enthaltenden Monomereinheiten, beträgt, so daß bei der Verwendung hautneutral wirkende Hydrogele gebildet werden.

Im Zuge der technischen Weiterentwicklung der superabsorbierenden Polymere hat sich das Anforderungsprofil an diese Produkte über die Jahre hinweg deutlich

verändert. Während in der Entwicklung der Superabsorber zunächst allein das sehr hohe Quellvermögen die Retention bei Kontakt mit Flüssigkeit im Vordergrund stand, hat sich später gezeigt, daß es nicht nur auf die Menge der absorbierten Flüssigkeit ankommt, sondern auch auf die Festigkeit des gequollenen Gels. Retention einerseits und Festigkeit des gequollenen Gels andererseits stellen jedoch gegenläufige Eigenschaften dar, wie bereits aus der US 3,247,171 bekannt ist. Das bedeutet, daß Polymere mit besonders hoher Retention nur eine geringe Festigkeit des gequollenen Gels aufweisen mit der Folge, daß das Gel unter einem angewendeten Druck (z. B. Körperdruck) deformierbar ist und die weitere Flüssigkeitsaufnahme verhindert wird. Diese spezifische Absorptionseigenschaft, die im angelsächsischen Sprachgebrauch "absorption under pressure" (AUP) heißt, wird z. B. in der US 5,314,420 beschrieben.

Im Zuge der gestiegenen Anforderungen an Superabsorber im Hygienebereich hat es sich herausgestellt, daß die ursprüngliche Belastung bei der Messung des AUP von 21 g/cm² (0,3 psi) nicht mehr dem erwünschten Eigenschaftsstandard entspricht, wie er für Inkontinenzprodukte bzw. für Windelkonstruktionen mit niedrigen Fluffgehalten und hohen Mengen Superabsorber erforderlich ist. Demzufolge werden heute Druckbelastungen von 49 g/cm² (0,7 psi) gefordert.

Dem Fachmann sind zwar Methoden bekannt, wie z. B. Produkte mit einer hohen Retention, einer hohen Absorption, niedrigen löslichen Anteilen oder mit einer schnellen Wasseraufnahme jeweils hergestellt werden können. Die gleichzeitige Einstellung aller dieser vier positiven Eigenschaften ist mit den bisher bekannten Rezepturen jedoch nicht möglich. So ist es dem Fachmann bekannt, daß eine Erhöhung der Vernetzerkonzentration Produkte mit niedrigen löslichen Anteilen ergibt, gleichzeitig führt dies aber zu Produkten mit niedriger Retention. Umgekehrt führt die Absenkung der Vernetzerkonzentration zwar zu Produkten mit hohen Retentionen aber ebenso zu hohen löslichen Anteilen.

Die Entwicklung zu immer dünneren Windelkonstruktionen im Hygienebereich geht einher mit einer stärkeren Verdichtung des Absorptionskerns unter Zunahme des Superabsorberanteils in der Superabsorber/Zellstoffmischung. Dadurch wird die homogene Flüssigkeitsverteilung im "Absorbent Core" ein immer wichtigeres

Kriterium für die vollständige Nutzung der Speicherkapazität der hochquellfähigen Polymere.

Durch die Reduzierung der Zellstoffmenge im Absorptionskern wird die Flüssigkeitsverteilung negativ beeinflusst. Der Einsatz zusätzlicher Hilfsmittel wie spezielle Vliese zur Optimierung der Flüssigkeitsverteilung ist mittlerweile Stand der Technik geworden.

Auch an die hochquellfähigen, flüssigkeitsspeichernden Polymeren werden zusätzliche Anforderungen bezüglich des Flüssigkeitsmanagements gestellt. Die flüssigkeitsspeichernden Polymeren müssen auch in einem

Superabsorber/Zellstoffgemisch mit hohem Anteil an hochquellfähigen Polymeren die schnelle Verteilung von Flüssigkeit innerhalb des Superabsorber/Zellstoffgemischs zulassen bzw. unterstützen.

Konventionelle Superabsorber, die häufig gerade bezüglich einer hohen Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme optimiert sind, tendieren dazu, sofort nach dem Kontakt mit wässriger Flüssigkeit diese Flüssigkeit aufzunehmen und zu speichern. Damit ist eine starke Volumenvergrößerung der Polymerpartikel verbunden.

In der Nähe der Eintrittsstelle von Körperflüssigkeit in den Absorptionskern quellen die absorbierenden Polymeren wegen ihrer hohen Aufnahmegeschwindigkeit gegenüber wässrigen Flüssigkeiten sehr stark auf, da die Verteilung der Flüssigkeit wegen des geringen Zellstoffanteils im Absorptionskern langsamer erfolgt als die Flüssigkeitsspeicherung durch das hochquellfähige Polymere. Durch diesen Geschwindigkeitsunterschied wird ein sehr großer Teil der Flüssigkeit in unmittelbarer Nähe der Eintrittsstelle absorbiert.

Verstärkend für diesen Effekt kommt hinzu, daß die Quellung eines konventionellen Superabsorbers dergestalt erfolgt, daß unmittelbar nach der Flüssigkeitszugabe eine sehr hohe Absorptionsrate für wässrige Flüssigkeiten beobachtet wird, verbunden mit einem steilen Anstieg der Absorption. Bereits nach wenigen Minuten hat ein hochquellfähiges Polymeres auf der Basis von vernetztem, teilneutralisiertem

Polyacrylat unter den Bedingungen freier Quellung ca. 95 % seiner Absorptionskapazität erreicht. Anschließend nähert sich die aufgenommene Flüssigkeitsmenge asymptotisch ihrem Gleichgewichtswert. Dadurch wird unmittelbar nach der Zugabe der zu absorbierenden Flüssigkeit überproportional viel Flüssigkeit pro Zeiteinheit von den beschriebenen hochquellfähigen Polymeren aufgenommen. Dieses Verhalten ist eine typische Stoffeigenschaft vernetzter Polyacrylate.

Durch die mit der Absorption von Flüssigkeit verbundene Expansion der Polymerpartikel kommt es in dem Bereich des Absorptionskerns um die Eintrittsstelle der Körperflüssigkeit zum Verschließen von Zwischenräumen und Poren der SAP-Fluff-Matrix. Da der Flüssigtransport durch Diffusion durch ein gequollenes Hydrogel um Größenordnungen langsamer verläuft als durch Strömung in Zwischenräumen, kommt es zu einer Abdichtung in diesem Bereich. Nachfolgende Mengen an Körperflüssigkeit können nicht mehr in das Absorbent Core eindringen und werden unkontrolliert über die Oberfläche des bereits oberflächlich gesättigten Bereiches bis zu dessen Rand transportiert.

Als Folge davon werden das Rücknäßverhalten und das Leckverhalten (Leakage) des Hygieneprodukts verschlechtert. Zudem sinkt die Speicherkapazität des Absorptionskerns, da tiefer im Absorbent Core eingebettete, hochsaugfähige Polymere durch die Quellung der Partikel an der Oberfläche nicht mehr von weiterer Körperflüssigkeit späterer Dosierungen erreicht werden und dadurch nicht zur Gesamtspeicherkapazität beitragen können.

Um diese Nachteile absorbierender Körper zu beheben, wird in US 5,728,082 vorgeschlagen, zwei unterschiedliche Superabsorber getrennt voneinander im Absorptionskern einzusetzen.

In einer oberen Schicht wird ein hochvernetztes Polymer, d. h. ein hochpermeabler Superabsorber mit geringer Retention und in einer zweiten Schicht ein Polymer mit höherer Retention, d. h. schwächerer Vernetzung installiert.

In EP 0 640 330 A1 wird eine absorbierende Konstruktion beansprucht, die unter anderem zwei getrennte Schichten quellbarer Polymere enthält. die obere Schicht

enthält ein Polymer das im gequollenen Zustand eine Permeabilität von mindestens $4 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ hat, während die untere Polymerschicht eine Absorption unter einer Belastung mit 50 g/cm^2 von mindestens 15 g/g und einer Quellgeschwindigkeit von mindestens $0,2 \text{ g/g}\cdot\text{s}$ zeigt.

Aus der DE 195 43 366 A1 sind vernetzte, wasserquellbare Polymerisate mit verbesserter Permeabilität, Retention und Absorption unter Druck bekannt, die unter Verwendung ungesättigten Aminoalkoholen hergestellt werden. Die DE 195 43 368 A1 beschreibt Polymerisate mit verbesserter Absorption unter Druck, bei denen zur Synthese Vernetzermischungen aus Diacrylaten und alkoxylierten Allyletheracrylaten eingesetzt werden. Der DE 196 46 484 A1 sind flüssigkeitsabsorbierende Polymerisate mit verbesserter Permeabilität, Absorption unter Druck und hoher Sauggeschwindigkeit zu entnehmen, die durch die Verwendung einer Kombination aus alkoxylierten Vernetzern und alkoxyliertem Monomer hergestellt werden.

Aufgabe der Erfindung ist es, Polymerzusammensetzungen und ein Verfahren zu deren Herstellung bereitzustellen, die sowohl eine hohe Absorption für wäßrige Flüssigkeiten unter einer Belastung mit 50 g/cm^2 zeigen und auch eine hohe Permeabilität des gequollenen Gels für wäßrige Flüssigkeiten aufweisen. Ferner sollen die Polymerzusammensetzungen ein Eigenschaftsprofil aufweisen, das zur Zeit nur mit Kombinationen aus getrennt anzuwendenden Polymerisaten bewältigt werden kann.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Bereitstellung einer pulverförmigen, vernetzten Polymerzusammensetzung gelöst, die

- a) 55 - 99,9 Gew-% wenigstens eines polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, polymerisierbaren, Säuregruppen enthaltenden Monomeren, die mindestens zu 25 Mol-% neutralisiert sind,
- b) 0 - 40 Gew-% polymerisierten ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,

c) 0,01 - 5,0, vorzugsweise 0,1 - 2,0 Gew-% eines oder mehrerer Vernetzungsmittel,

d) 0 - 30 Gew-% eines wasserlöslichen Polymeren,

enthält, wobei die Gewichtsmengen a) bis d) auf die wasserfreie Polymerisatzusammensetzung bezogen sind und die Summe dieser Komponenten immer 100 Gew-% ergeben und die durch kontinuierliche Polymerisation erhältlich ist, bei der mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert wird.

Als polymerisierbare ungesättigte Säuregruppen enthaltende Monomere a) werden erfindungsgemäß vorzugsweise wasserlösliche monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, besonders bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Sorbinsäure und Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure sowie Vinylsulfonsäure, Acrylamido- und/oder Methacrylamido-alkylsulfonsäuren, wie 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Methacryloyloxiethansulfonsäure, 4-Vinylbenzolsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Vinyltoluolsäure, Vinylphosphonsäure und Vinylbenzolphosphonsäure eingesetzt. Die sauren Monomerbestandteile sind mindestens zu 25 Mol%, bevorzugt mindestens zu 50 Mol% und besonders bevorzugt zu 50 bis 80 Mol% neutralisiert.

Eine ganz besonders bevorzugte wasserlösliche ungesättigte Carbonsäure ist die Acrylsäure, die vorzugsweise als einziges Säuregruppen enthaltendes Monomer in den erfindungsgemäßen Polymerisatzusammensetzungen eingesetzt wird und die vorzugsweise zu 50 bis 80 Mol% neutralisiert ist. Ebenfalls bevorzugt beträgt der Anteil anderer ungesättigter Carbonsäuren neben der Acrylsäure im Polymerisat bis zu 50 Gew.-%.

Als Monomere b) werden vorzugsweise wasserlösliche monoethylenisch ungesättigte Monomere besonders bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, N-alkylierte (Meth)acrylamide, N-Methylol(meth)acrylamid, N-Vinylamide, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid und N-Vinyl-N-Methylacetamid, N-Vinyl-N-Methylformamid, Vinylpyrrolidon sowie Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie Hydroxyethylacrylat und

(Meth)acrylsäureester von Polyethylenglycolmonoallylether und Allylether von Polyethylenglycolen verwendet.

Als Monomere b) werden ebenfalls bevorzugt Monomere mit geringer Löslichkeit in Wasser besonders bevorzugt Acrylsäure- und Methacrylsäureester, wie Ethylacrylat und Methylacrylat, Vinylacetat und Styrol in begrenzter Menge eingesetzt. Der Anteil dieser schwer oder begrenzt wasserlöslichen Monomere beträgt vorzugsweise maximal 10 Gew.%, bezogen auf die Summe aller Monomeren.

Die Monomeren können allein in Lösung oder um Co- und Terpolymerisatzusammensetzungen zu erhalten in Mischung mit anderen Monomeren polymerisiert werden. Der Fachmann erkennt, daß auch mehr als drei Monomeren miteinander polymerisiert werden können.

Die wäßrige Monomerenlösung enthält erfindungsgemäß mindestens einen Vernetzer c) mit einem Anteil von 0,01 - 5,0 Gew.%, vorzugsweise 0,1 - 2,0 Gew.%, bezogen auf die wasserfreie, erfindungsgemäße. Als Vernetzer werden vorzugsweise alle Verbindungen verwendet, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen oder eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und eine gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppe oder mehrere gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppe enthalten. Beispiele hierfür sind: Methylenbisacrylamid, Acrylate und Methacrylate von Polyolen wie Butandiol-diacylat, Hexandiol-dimethacrylat, Polyethylenglycol-diacylat und Trimethylolpropantriacylat und/oder die Acrylate und Methacrylate der oxalkylierten genannten Polyole, wie des oxalkylierten Trimethylolpropans und des oxalkylierten Pentaerythrits. Vernetzer dieses Typs sind unter den Handelsbezeichnungen Sartomer und Craynor (Fa. Crayvalley Kunstharze GmbH, DE-47918 Tönisvorst) bekannt, von denen insbesondere Sartomer 415, Sartomer 454, Sartomer 494, Sartomer 610 und Craynor 435 verwendbar sind, weiterhin Di- und Polyester von Polyolen und oxethylierten Polyolen mit ungesättigten Monocarbonsäuren und/oder Polycarbonsäuren, wie (Meth)acrylsäureestern von 1,2-Propylenglycolpentaerythrit, Glycerin und Polyglycerin sowie Monoester ungesättigter Alkohole und ethoxylierter ungesättigter Alkohole mit ungesättigten Monocarbonsäuren und/oder Monocarbonsäuren wie Allylacrylat und -methacrylat, Monoallylmalinat,

Allylpolyethylenglycoletheracrylat und -methacrylat, Allylitaconat, Allylpolyethylenglycolether-itaconat und Monoallylpolyethylenglycolether-maleinat, weiterhin Diallylacrylamid, Diallylphthalat, Diallyladipat, Triallylcitrat und Trimonoallylpolyethylenglycolethercitrat, weiterhin Allylether von Di- und Polyolen und deren Oxethylate, wie die Diallylether von Ethylenglycol, Diethylenglycol, Polyethylenglycol, die Triallylether von Glycerin, oxethyliertem Glycerin, Trimethylolpropan und oxethyliertem Trimethylolpropan, die Tetraallylether von Pentaerythrit und oxethyliertem Pentaerythrit sowie Tetraallyloxiethan sowie Polyglycidylether, wie z. B. Ethylenglycoldiglycidether und Glyceringlycidylether. Weiterhin Amine und/oder deren Salze und Amide mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Alkylgruppen, wie Di- und Triallylamin und Tetraallylammoniumchlorid.

Die Monomerenmischung kann weiterhin wasserlösliche Polymere d) mit einem Gehalt von 0 - 30 Gew.-%, vorzugsweise 1-5 Gew.-%, bezogen auf die wasserfreie, erfindungsgemäße Polymerzusammensetzung enthalten. Beispiele hierfür sind wasserlösliche Homo- oder Copolymerisate der zuvor genannten Monomeren, wie Polyacrylsäure, teilverseiftes Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyalkylenglykol, Stärke, Stärkederivate, pfropfpolymerisierte Stärke, Cellulose und Cellulosederivate, wie Caboxymethylcellulose, Hydroxymethylcellulose sowie Galaktomannane und dessen oxalkylierte Derivate. Vorzugsweise ist das wasserlösliche Polymere Stärke und/oder Polyvinylalkohol.

Zur Initiierung der radikalischen Polymerisation werden die gebräuchlichen Initiatoren verwendet, z. B. Peroxo- und Azoverbindungen, vorzugsweise in Wasser lösliche und/oder dissoziierende Peroxo- und Azoverbindungen, wie tert. Butylhydroperoxid und 2,2'-Azobis'(2-methylpropionamidin)-dihydrochlorid, sowie Redoxsysteme gebildet aus Natrium- und Kaliumperoxomonosulfat, Natrium- und Kaliumperoxidisulfat und Wasserstoffperoxid mit Natrium- und Kaliumsulfid, Natrium- und Kaliumformamidinsulfinat und Ascorbinsäure.

Bei Verwendung der Redoxsysteme wird vorzugsweise das Oxydationsmittel vorgelegt und das Reduktionsmittel danach zugegeben. Insbesondere bei kontinuierlicher Polymerisation erfolgt deren Initiierung durch Photokatalyse mit UV-Licht und den bekannten Sensibilisatoren.

Erfindungsgemäß wird bei diesem kontinuierlichen Verfahren mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert.

Gemäß einem wiederkehrenden Muster im Sinne der Erfindung bedeutet, daß die die Polymerisation beeinflussenden Parameter in einer beliebigen, jedoch sich in regelmäßigen zeitlichen Abständen wiederholenden Weise innerhalb einer sinnvollen Bandbreite, vorzugsweise kontinuierlich, geändert werden.

Vorzugsweise ist das Muster eine Schwingung um einen frei wählbaren Mittelwert.

Vorzugsweise ist diese Schwingung harmonisch oder unharmonisch und vorzugsweise ungedämpft.

Vorzugsweise erfolgt die Änderung der Parameter vor dem Beginn der Polymerisation beispielsweise im Zulauf der vorzugsweise wäßrigen Monomerlösung auf den bewegten Träger, wobei vorzugsweise folgende Parameter verändert werden:

- a) die Zusammensetzung der Monomerlösung bei der Herstellung von Co- und Terpolymeren, indem die Menge mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Monomeren gemäß einem wiederkehrenden Muster verändert wird,
- b-1) der Anteil einer oder mehrerer Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten, in dem deren Menge gemäß einem wiederkehrenden Muster verändert dosiert wird,
- b-2) der Anteil einer oder mehrerer Verbindungen, die eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und eine oder mehrere gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppen enthalten, in dem deren Menge gemäß einem wiederkehrenden Muster verändert dosiert wird,

- b-3) der Anteil einer oder mehrerer Verbindungen, die mehrere gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppen enthalten, in dem deren Menge gemäß einem wiederkehrenden Muster verändert dosiert wird,
- c) die Katalysatormenge, indem man die Konzentration des Katalysators oder des Katalysatorsystems gemäß einem wiederkehrenden Muster erhöht und wieder erniedrigt,
- d) die Molgewichtsreglermenge, indem man die Menge der Molgewichtsreglerlösung gemäß einem wiederkehrenden Muster erhöht und wieder erniedrigt,
- e) der pH-Wert der Monomerlösung bzw. der Neutralisationsgrad, indem man die Alkali-, Endalkali- oder Ammoniakdosierung gemäß einem wiederkehrenden Muster erhöht und wieder erniedrigt,
- f) die Pfropfgrundlage, indem man die Menge der Pfropfgrundlage gemäß einem wiederkehrenden Muster erhöht und wieder erniedrigt.

Von diesen Parametern können einer oder mehrere gleichzeitig oder zeitlich versetzt verändert werden.

Vorzugsweise ist das Muster eine Schwingung um einen frei wählbaren Mittelwert. Die Amplitude und Frequenz der Schwingung sind beliebig wählbar. Während die Frequenz, die Zeit in der das Muster der Veränderung eines Polymerisationsparameters einmal durchgeführt wird, durch die Dimensionierung der Anlagenteile bestimmt wird, ist die Amplitude, die Höhe der kontinuierlich durchgeführten Veränderung, entscheidend für die anwendungstechnischen Eigenschaften der Polymerisatzusammensetzungen.

Der Fachmann erkennt, daß die Veränderung eines Parameters zur Veränderung anderer Polymerisationsparameter führen kann. Wird z. B. die Katalysatordosierung im Reaktorzulauf einer Mengenänderung unterworfen, ändert sich laufend die Radikalkonzentration in der Monomerlösung und damit die

Polymerisationsgeschwindigkeit - erkennbar am schwingenden Temperaturverlauf - auf dem Polymerisationsband.

Das gebildete Polymergel nach bekanntem Verfahren zerkleinert und bis zu einem Wassergehalt von ca. 10 % bei Temperaturen im Bereich von 100 - 190°C getrocknet.

Anschließend wird das Trockengut auf eine Korngröße im Bereich von 20 - 3000 µm, vorzugsweise 150 - 850 µm zu Polymerisatpulver gemahlen und gesiebt.

Nach der Mahlung bzw. Siebung wird das Polymerisatpulvers vorzugsweise nachvernetzt. Die Nachvernetzung des Polymerisats erfolgt auf der Oberfläche der getrockneten Polymerpartikel mit mindestens einem zwei- oder mehrfach funktionellen, mit Säuregruppen, vorzugsweise Carboxylgruppen, reagierenden Vernetzungsmittel, das vorzugsweise in Form einer wasserhaltigen Lösung aufgebracht wird. Als Nachvernetzungsmittel sind Polyole wie Ethylenglycol, 1,2-Propylenglycol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Di- und Polyglycerin, Pentaerythrit, die Oxethylate dieser Polyole sowie deren Ester mit Carbonsäuren oder der Kohlensäure geeignet. Der Zusatz eines Veresterungskatalysators, z. B. p-Toluolsulfonsäure oder Phosphorsäure ist vorteilhaft. Weiter geeignete Vernetzungsmittel sind Di- und Polyglycidylether von Polyolen und Polyethylenglycolen. Solche Verbindungen sind unter dem Handelsnamen Denacol® (Nagase (Europe) GmbH, Düsseldorf) kommerziell erhältlich. Die Nachvernetzer werden vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 3 Gew.% bezogen auf die Polymerzusammensetzung eingesetzt.

Die Nachvernetzung wird vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 150 - 250 °C, besonders bevorzugt 150 - 200 °C in einem Mischaggregat, vorzugsweise in einem Naramischer vorgenommen.

Die erfindungsgemäße Polymerisatzusammensetzung läßt sich besonders vorteilhaft als Absorptionsmittel für Wasser und wässrige Flüssigkeiten, als Absorptionsmittel in Konstruktionen zur Aufnahme von Körperflüssigkeiten, als absorbierende Komponente in strom- oder lichtleitenden Kabeln bzw. Verpackungsmaterialien, als Bodenverbesserungsmittel, bei der Pflanzenzucht, als Absorptionsmittel für Wasser

und wässrige Flüssigkeiten in vorzugsweise geschäumten Flächengebilden und als Trägersubstanz für Düngemittel oder andere Wirkstoffe, die wieder über einen längeren Zeitraum abgegeben werden, einsetzen. Diese Verwendungen sind deshalb ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ein weiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen, pulverförmigen, vernetzten, wässrige oder seröse Flüssigkeiten sowie Blut absorbierenden Polymerisatzusammensetzungen, enthaltend:

- a) 55 - 99,9 Gew-% wenigstens eines polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, polymerisierbaren, Säuregruppen enthaltenden Monomeren, die mindestens zu 25 Mol-% neutralisiert sind,
- b) 0 - 40 Gew-% polymerisierten ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,
- c) 0,01 - 5,0, vorzugsweise 0,1 - 2,0 Gew-% eines oder mehrerer Vernetzungsmittel,
- d) 0 - 30 Gew-% eines wasserlöslichen Polymeren,

wobei die Gewichtsmengen a) bis d) auf die wasserfreie Polymerisatzusammensetzung bezogen sind und die Summe dieser Komponenten immer 100 Gew-% ergeben. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert.

Bezüglich der Komponenten a) bis d) wird auf die Offenbarung betreffend die erfindungsgemäße Polymerisatzusammensetzung verwiesen.

Die Polymerisation erfolgt nach jedem dem Fachmann bekannten Verfahren. Vorzugsweise ist die Polymerisation eine Lösungspolymerisation. Vorzugsweise wird die kontinuierliche Lösungspolymerisation auf einem bewegten Träger durchgeführt,

wie er z. B. in der EP 0296331 B1 oder in der EP 0228638 B1 gelehrt wird, die hiermit als Referenz eingeführt werden und somit als Teil der Offenbarung gelten. In diesen Patentschriften ist der bewegte Träger ein Förderband, auf das eine wäßrige, vom Sauerstoff befreite Monomerlösung dosiert wird, die nach Zusatz von Katalysatoren unter Freiwerden der Polymerisationswärme zu einem festen Gel polymerisiert.

Bei dem erfindungsgemäßen, kontinuierlichen Verfahren wird mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert.

Gemäß einem wiederkehrenden Muster im Sinne der Erfindung bedeutet, daß die die Polymerisation beeinflussenden Parameter in einer beliebigen, jedoch sich in regelmäßigen zeitlichen Abständen wiederholenden Weise innerhalb einer sinnvollen Bandbreite, vorzugsweise kontinuierlich, geändert werden.

Vorzugsweise ist das Muster eine Schwingung um einen frei wählbaren Mittelwert. Vorzugsweise ist diese Schwingung harmonisch oder unharmonisch und vorzugsweise ungedämpft.

Vorzugsweise erfolgt die Änderung der Parameter vor dem Beginn der Polymerisation beispielsweise im Zulauf der vorzugsweise wäßrigen Monomerlösung auf den bewegten Träger, wobei vorzugsweise folgende Parameter verändert werden:

- a) die Zusammensetzung der Monomerlösung bei der Herstellung von Co- und Terpolymeren, indem man die Menge mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Monomeren gemäß einem wiederkehrenden Muster verändert,
- b-1) der Anteil einer oder mehrerer Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten, in dem deren Menge gemäß einem wiederkehrenden Muster verändert dosiert wird,

- b-2) der Anteil einer oder mehrerer Verbindungen, die eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und eine oder mehrere gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppen enthalten, in dem deren Menge gemäß einem wiederkehrenden Muster verändert dosiert wird,
- b-3) der Anteil einer oder mehrerer Verbindungen, die mehrere gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppen enthalten, in dem deren Menge gemäß einem wiederkehrenden Muster verändert dosiert wird,
- c) die Katalysatormenge, indem man die Konzentration des Katalysators oder des Katalysatorsystems gemäß einem wiederkehrenden Muster erhöht und wieder erniedrigt,
- d) die Molgewichtsreglermenge, indem man die Menge der Molgewichtsreglerlösung gemäß einem wiederkehrenden Muster erhöht und wieder erniedrigt,
- e) der pH-Wert der Monomerlösung bzw. der Neutralisationsgrad, indem man die Alkali-, Endalkali- oder Ammoniakdosierung gemäß einem wiederkehrenden Muster erhöht und wieder erniedrigt,
- f) die Pfropfgrundlage, indem man die Menge der Pfropfgrundlage gemäß einem wiederkehrenden Muster erhöht und wieder erniedrigt.

Von diesen Parametern können einer oder mehrere gleichzeitig oder zeitlich versetzt verändert werden.

Vorzugsweise ist das Muster eine Schwingung um einen frei wählbaren Mittelwert. Die Amplitude und Frequenz der Schwingung sind beliebig wählbar. Während die Frequenz, die Zeit in der das Muster der Veränderung eines Polymerisationsparameters einmal durchgeführt wird, durch die Dimensionierung der Anlagenteile bestimmt wird, ist die Amplitude, die Höhe der kontinuierlich durchgeführten Veränderung, entscheidend für die anwendungstechnischen Eigenschaften der Polymerisatzusammensetzungen.

Der Fachmann erkennt, daß die Veränderung eines Parameters zur Veränderung anderer Polymerisationsparameter führen kann. Wird z. B. die Katalysatordosierung im Reaktorlauf einer Mengenänderung unterworfen, ändert sich laufend die Radikalkonzentration in der Monomerlösung und damit die Polymerisationsgeschwindigkeit - erkennbar am schwingenden Temperaturverlauf - auf dem Polymerisationsband.

Das gebildete Polymergel wird nach bekanntem Verfahren zerkleinert und bis zu einem Wassergehalt von ca. 10 % bei Temperaturen im Bereich von 100 - 190 °C getrocknet.

Anschließend wird das Trockengut auf eine Korngröße im Bereich von 20 - 3000 µm, vorzugsweise 150 - 850 µm zu Polymerisatpulver gemahlen und gesiebt.

Nach der Mahlung bzw. Siebung wird das Polymerisatpulvers vorzugsweise nachvernetzt. Die Nachvernetzung des Polymerisats erfolgt auf der Oberfläche der getrockneten Polymerpartikel mit mindestens einem zwei- oder mehrfach funktionellen, mit Säuregruppen, vorzugsweise Carboxylgruppen, reagierenden Vernetzungsmittel, das vorzugsweise in Form einer wasserhaltigen Lösung aufgebracht wird. Als Nachvernetzungsmittel sind Polyole wie Ethylenglycol, 1,2-Propylenglycol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Di- und Polyglycerin, Pentaerythrit, die Oxethylate dieser Polyole sowie deren Ester mit Carbonsäuren oder der Kohlensäure geeignet. Der Zusatz eines Veresterungskatalysators, z. B. p-Toluolsulfonsäure oder Phosphorsäure ist vorteilhaft. Weiter geeignete Vernetzungsmittel sind Di- und Polyglycidylether von Polyolen und Polyethylenglycolen. Solche Verbindungen sind unter dem Handelsnamen Denacol ® (Nagase (Europe) GmbH, Düsseldorf) kommerziell erhältlich. Die Nachvernetzer werden vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 3 Gew.% bezogen auf die Polymerzusammensetzung eingesetzt.

Die Nachvernetzung wird vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 150 - 250 °C, besonders bevorzugt 150 - 200 °C in einem Mischaggregat, vorzugsweise in einem Naramischer vorgenommen.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird z.B. die in der EP 0 296 331 B1, Beispiel 4 und Fig. 2 beschriebene kontinuierliche Polymerisation dahingehend verändert, daß über die Dosierventile 28 und 30 der Massedurchfluß der Katalysatorlösungen nach einem vorgewählten Muster über eine Regelstrecke in regelmäßigen zeitlichen Abständen wiederkehrend verändert werden. Die oben genannte Patentschrift wird hiermit als Referenz eingeführt und gilt somit als Teil der Offenbarung.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in den konstanten Strom einer mit Stickstoff gespülten, teilneutralisierten Lösung von Acrylsäure, die zu 70 Mol-% als Natriumacrylat vorliegt, eine konstante Menge eines Katalysatorsystems dosiert. Aus einer weiteren Vorlage wird eine Lösung des Vernetzers Triallylamin in Methacrylsäure mit sich ständig in Form einer sinusförmigen Schwingung ändernden Menge dosiert. Je nach Konzentration und Menge der Vernetzerlösung ändert sich periodisch nicht nur die Vernetzungsdichte und der Neutralisationsgrad des Polymeren, sondern auch die Monomerkonzentration auf dem Polymerisationsband, was zu einem - aufgrund der exothermen Reaktion - sich ständig ändernden Temperaturverlauf im Polymergel führt. Da am Trocknerende die Pfropfenströmung der Anlage noch weitgehend erhalten ist, zeigen im Abstand von 5 Min. gezogenen Proben deutlich die sich ändernde Vernetzungsdichte, erkennbar an der sich ändernden Aufnahmekapazität von physiologischer Kochsalzlösung.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in den konstanten Zulaufstrom einer mit Stickstoff gespülten, zu 60 Mol-% mit Natronlauge neutralisierten Acrylsäurelösung, die bereits einen Vernetzer z. B. Allylpolyethylenglykoletheracrylat enthält, nach kontinuierlicher Zugabe der Katalysatoren, zusätzlich eine sich periodisch ändernde Menge einer wäßrigen Lösung von z. B. PEG(Polyethylenglykol)-400-diacrylat dosiert. Die am Trocknerende gezogenen Proben zeigen eine sich in Form einer Schwingung ändernde Flüssigkeitsabsorption. Nach dem Durchgang des getrockneten Polymeren durch Anlagenteile mit starker Rückvermischung wie Mühlenkreislauf, Siebung und Silomischer liegt ein Haufwerk vor, das bei der Prüfung nahezu homogen ist.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in den konstanten Zulaufstrom einer mit Stickstoff gespülten, zu 70 Mol-% mit Natronlauge neutralisierten Acrylsäurelösung, die bereits einen Vernetzer z. B. Allylpolyethylenglykoetheracrylat enthält, nach kontinuierlicher Zugabe der Katalysatoren, zusätzlich eine sich periodisch ändernde Menge einer wäßrigen Lösung eines nichtionogenen Monomeren z. B. Methoxy-PEG(Polyethylenglykol)-750-methacrylat dosiert.

Anstelle des nichtionogenen Monomeren kann auch die Lösung einer Pfropfgrundlage wie z. B. Polyvinylalkohol dosiert und die Menge gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert werden.

Enthält die Lösung der Pfropfgrundlage einen Regler wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure oder Isopropanol, so ändert sich die Menge bezogen auf das Monomere ebenfalls periodisch. Sie ist aber dann am höchsten, wenn die Pfropfgrundlage ihre höchste Konzentration in der polymerisierenden Lösung erreicht.

Dem Fachmann ist bekannt, daß sich Polymergele mit unterschiedlicher Vernetzungsdichte, unterschiedlichem Neutralisationsgrad, unterschiedlicher Temperatur usw. nach der Polymerisation bezüglich Schneid-, Trocken- und Mahlbarkeit deutlich unterscheiden können.

Deshalb wird vorgeschlagen, die Polymerisation auf zwei parallel betriebenen Polymerisationsbändern durchzuführen. Erfolgt die Änderung der die Polymerisation beeinflussenden Parameter jeweils phasenverschoben, d. h. wenn z. B. die Vernetzerkonzentration auf dem einen Band dem Maximum zustrebt, nähert sich die auf dem anderen Band dem Minimum, können die Gelstränge gemeinsam unter konstanten Bedingungen zerkleinert, getrocknet und gemahlen werden.

Die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen haben den Vorteil, daß sie einfach auf bestehenden Anlagen herzustellen sind und daß sie eine große Bandbreite superabsorbierender Polymere abdecken.

Dies gilt insbesondere für Polymerzusammensetzungen, deren Oberfläche nachvernetzt wurde

Durch die Nachvernetzung in der Oberflächenschicht der Polymerpartikel entsteht eine Polymerzusammensetzung, die eine große Bandbreite nachvernetzter superabsorbierender Polymere abdeckt.

Beispielsweise kann eine erfindungsgemäße Polymerzusammensetzung gleitende Anteile hoher Retention mit niedriger Vernetzung neben gleitenden Anteilen niedriger Retention mit hoher Absorption unter Belastung und hoher Gelpermeabilität enthalten. Die Eigenschaften derartiger Polymerzusammensetzungen sind in der Anwendung den Mischungen, wie sie im Stand der Technik beschrieben werden, überlegen.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erklärt, die jedoch den allgemeinen Erfindungsgedanken nicht einschränken.

Testmethoden

Teebeutel Retention (TB)

Dieser Test wird entsprechend den Angaben in EP 0640330 A1 unter "Teabag Retention Capacity Test" durchgeführt.

Absorption unter Belastung (AUB)

Dieser Test wird entsprechend den Angaben in EP 0640330 A1 unter "Absorption Against Pressure Test" bei Belastungen mit 20 g/cm² (0,3 psi) und 50 g/cm² (0,7 psi) durchgeführt.

Gelpermeabilität (GP)

Diese Test wird entsprechend den Angaben in EP 0640330 A1 unter "Gel Layer Permeability Test" durchgeführt.

Passing Rate (PR)

Der Test wird entsprechend den Angaben in EP 594 009 B1 unter „Method for measuring passing rate of physiological saline“ durchgeführt.

BeispieleAbkürzungen:

Methoxipolyethylenglycol(17EO)-methacrylat	=	MPEG-MAC
Polyethylenglycol(10EO)-allyletheracrylat	=	PEGMAE-AC
Natriumperoxidisulfat	=	NAPS
2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)-dihydrochlorid	=	ABAH

Beispiel 1

Ansatz:

4000	kg	Wasser
2030	kg	Natronlauge 50%ig
2610	kg	Acrylsäure
23,5	kg	PEGMAE-AC
<hr/>		
8.663,5	kg	Monomerlösung

400 kg/h dieser Monomerlösung werden in einem Wärmetauscher auf 1°C abgekühlt und in einem mit 3 m³/h Stickstoff durchströmten Stripper vom gelösten Sauerstoff bis auf einen Restgehalt von 0,9 ppm befreit. Mit diesem Zulauf 1 werden vor der Aufgabe auf das Polymersationsband die folgenden Lösungsmengen vermischt:

Zulauf 2:	8,8	l/h	NAPS-Lösung	0,75%ig
Zulauf 3:	8,8	l/h	ABAH-Lösung	0,5%ig
Zulauf 4:	8,8	l/h	Wasserstoffperoxidlösung	0,5%ig
Zulauf 5:	8,8	l/h	Ascorbinsäurelösung	0,075%ig

Zulauf 6: Eine Lösung aus 15,66 kg Polyethylenglycol-300-diacrylat und 162 kg Wasser, deren Dosierungsrate in einer Zeit von 30 min. von 5 kg/h gleichmäßig auf 10 kg/h ansteigend und gleichmäßig abnehmend auf 5 kg/h geändert wird. Dieses Muster der Mengenänderung wird während der gesamten Versuchsdauer beibehalten.

Nach einer Verweilzeit von 40 min. wird das feste, noch heiße Polymergel mit einem Fleischwolf zerkleinert und auf einem Bandtrockner in Zone 1 und 2 mit 160 °C, Zone 3 mit 140 °C und Zone 4 und 5 mit 130 °C Zulufttemperatur getrocknet. Die am Ende des Trockners im Abstand von 5 min. gezogenen Proben zeigen folgende Retentionen:

Zeit [min]	0	5	10	15	20	25	30
TB [g/g]	27	27,5	28	29	28,5	27	26,5

Die gemahlene und auf 150 bis 850 µm abgesiebte Siloprobe hat folgende Kornverteilung:

Siebanalyse					
Maschenweite [µm]	850	600	300	150	45
% auf Sieb	0,1	3,9	67,3	28,6	0,1

Beispiel 1a und 1b

Die Polymerzusammensetzung aus Beispiel 1 wird kontinuierlich mit einer pneumatischen Förderung in die Pulvervorlage einer Dosierbandwaage gefördert und mit 80 kg/h Durchsatz in einem vertikalen Rohrmischer kontinuierlich über eine

2-Stoffdüse mit 2 % einer 33,5%igen Ethylencarbonatlösung in Wasser vermischt. Die Mischung durchfließt in ca. 20 Minuten einen mit Dampf beheizten Paddeltrockner. Der Dampf wies die in der Tabelle angegebenen Temperaturen auf. Nach der Abkühlung des Polymerpulvers auf einem Schwingkühler erfolgt nach der pneumatischen Förderung eine Schutzsiebung bei 1.000 µm und eine weitere Förderung zum Silo. Die Siloproben zeigen folgende Kenndaten:

Beispiel	Dampftemp. [°C]	TB [g/g]	AUB		GP [cm³ s/g]
			20 g/cm² [g/g]	50 g/cm² [g/g]	
1a	192	24,5	27	24	86 x 10 ⁻⁷
1b	190	26	27,5	23,5	67 x 10 ⁻⁷

Beispiel 2

Ansatz:

4000	kg	Wasser
2030	kg	Natronlauge 50%ig
2610	kg	Acrylsäure
105	kg	MPEG-MAC
15,7	kg	PEGMAE-AC
<hr/>		
8.760,7	kg	Monomerlösung

Diese Monomerlösung, die wie in Beispiel 1 behandelt wird, bildet mit 400 kg/h den Zulauf 1, der wie in Beispiel 1 mit den dort angegebenen Katalysatorlösungen 2 bis 5 vor dem Polymerisationsband vermischt wird.

Zulauf 6: Eine Lösung von 15 kg Polyethylenglycol-400-dimethacrylat in 200 kg Wasser, deren Dosierungsrate in einer Zeit von 60 min. von 5 kg/h gleichmäßig auf 15 kg/h ansteigend und gleichmäßig abnehmend auf 5 kg/h geändert wird. Dieses Muster der Mengenänderung wird während der gesamten Versuchsdauer beibehalten.

Nach einer Verweilzeit von 40 min. wird das Polymergel wie in Beispiel 1 zerkleinert und getrocknet. Die am Ende des Trocknens im Abstand von 5 Minuten gezogenen Proben haben folgende Retention:

Zeit [min]	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
TB [g/g]	35,6	36,4	37,2	36,3	35,2	34,9	34,2	33,2	33,1	31,9	32,5	33,8	35

Die gemahlene und auf 150 bis 850 µm abgesiebte Siloprobe hat folgende Kornverteilung:

Siebanalyse					
Maschenweite [µm]	850	600	300	150	45
% auf Sieb	0,2	25,7	60,9	13,1	0,1

Beispiele 2a und 2b

Die Prepolymerzusammensetzung wird wie in den Beispielen 1a und 1b thermisch nachbehandelt.

Nachbehandlung und Kenndaten:						
Beispiel	EC* / Wasser	Dampftemp	TB	AUB		GP
				20 g/cm ² [g/g]	50 g/cm ² [g/g]	
	[% / %]	[°C]	[g/g]			[cm ³ s/g]
2a	0,5 / 1,0	190	29,5	31	26	22x10 ⁻⁷
2b	1,0 / 2,5	194	28	28,5	23	81x10 ⁻⁷

* Ethylencarbonat

Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 2 und 2 b werden wiederholt, aber mit der Maßnahme, daß der Zulauf 6 in Beispiel 2 über die Zeit konstant bei 10 kg/h gehalten wird. TB: 34 g/g

In der nachfolgenden Tabelle sind die Kenndaten von Beispiel 2b und dem Vergleichsbeispiel 1 ergänzt um die Angabe der Durchflußgeschwindigkeit (passing rate = PR) für physiologische Kochsalzlösung durch das vorgequollene Polymer. Die Durchführung dieser Prüfmethode erfolgt nach EP 0594009 B1.

	TB [g/g]	AUB		GP [cm ³ s/g]	PR [ml/min]
		20 g/cm ² [g/g]	50 g/cm ² [g/g]		
Beispiel 2b	28	28,5	23	81 x 10 ⁻⁷	214
Vergleich 1	27	27,5	23,5	46 x 10 ⁻⁷	158

Das erfindungsgemäße Polymerisat weist eine deutlich höhere Permeabilität auf.

Patentansprüche

1. Pulverförmige, vernetzte Polymerisatzzusammensetzungen zur Absorption von wäßrigen oder serösen Flüssigkeiten sowie Blut enthaltend:
 - a) 55 - 99,9 Gew-% wenigstens eines polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, polymerisierbaren, Säuregruppen enthaltenden Monomeren, die mindestens zu 25 Mol-% neutralisiert sind,
 - b) 0 - 40 Gew-% polymerisierten ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,
 - c) 0,01 - 5,0, vorzugsweise 0,1 - 2,0 Gew-% eines oder mehrerer Vernetzungsmittel,
 - d) 0 - 30 Gew-% eines wasserlöslichen Polymeren,

wobei die Gewichtsmengen a) bis d) auf die wasserfreie Polymerisatzzusammensetzung bezogen sind und die Summe dieser Komponenten immer 100 Gew-% ergeben, erhältlich durch kontinuierliche Polymerisation, bei der mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert wird.
2. Polymerisatzzusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Muster eine Schwingung um einen frei wählbaren Mittelwert ist.
3. Polymerisatzzusammensetzungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwingung harmonisch oder unharmonisch und vorzugsweise ungedämpft ist.
4. Polymerisatzzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der folgenden Parameter:
 - die Konzentration des/der Vernetzungsmittel,

- die Katalysatormenge,
 - die Molgewichtsreglermenge,
 - der pH-Wert der Monomerlösung und/oder
 - die Zusammensetzung der Monomerenlösung geändert wird.
5. Polymerisatzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation auf einem bewegten Träger erfolgt.
 6. Polymerisatzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es Co- oder Terpolymerisatzusammensetzungen sind.
 7. Polymerisatzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Säuregruppen enthaltenden Monomeren Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure sind.
 8. Polymerisatzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Säuregruppen enthaltenden Monomeren zu mindestens 50 Mol-% neutralisiert sind.
 9. Polymerisatzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das einzige säuregruppenhaltige Monomere Acrylsäure ist, die zu 50 - 80 Mol-% neutralisiert ist.
 10. Polymerisatzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß wasserlösliche Polymeren nach d) in Konzentrationen von 1 - 5 Gew.-% eingesetzt sind.
 11. Polymerisatzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlöslichen Polymeren Stärke und/oder Polyvinylalkohol ist/sind.
 12. Polymerisatzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, sie mit 0,05 bis 3 Gew.-% einer Verbindung, die mit mindestens

zwei Carboxylgruppen reagieren kann, vermischt und auf 150 - 250 °C erhitzt und dabei oberflächenvernetzt werden.

13. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung pulverförmiger, vernetzter, wäßrige oder seröse Flüssigkeiten sowie Blut absorbierender Polymerisatzusammensetzungen, enthaltend:

- a) 55 - 99,9 Gew-% wenigstens eines polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, polymerisierbaren, Säuregruppen enthaltenden Monomeren, die mindestens zu 25 Mol-% neutralisiert sind,
- b) 0 - 40 Gew-% polymerisierten ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,
- c) 0,01 - 5,0, vorzugsweise 0,1 - 2,0 Gew-% eines oder mehrerer Vernetzungsmittel,
- d) 0 - 30 Gew-% eines wasserlöslichen Polymeren,

wobei die Gewichtsmengen a) bis d) auf die wasserfreie Polymerisatzusammensetzung bezogen sind, die Summe dieser Komponenten immer 100 Gew-% ergeben und die Monomerenlösung zu einem Gel polymerisiert und das Gel getrocknet und zerkleinert wird, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Muster eine Schwingung um einen frei wählbaren Mittelwert ist.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwingung harmonisch oder anharmonisch und vorzugsweise ungedämpft ist.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der folgenden Parameter:

- die Konzentration des/der Monomeren,
- die Katalysatormenge,
- die Molgewichtsreglermenge,
- der pH-Wert der Monomerlösung und/oder
- die Zusammensetzung der eingesetzten Monomeren geändert wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation auf einem bewegten Träger erfolgt.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisatzusammensetzung nach der Trocknung pulverisiert wird.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das pulverförmige Polymerisat mit 0,05 bis 3 Gew-% einer Verbindung, die mit mindestens zwei Carboxylgruppen reagieren kann, vermischt und auf 150 - 250 °C erhitzt und dabei oberflächenvernetzt werden.
20. Verwendung der Polymerisatzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-12 als Absorptionsmittel für Wasser und wässrige Flüssigkeiten.
21. Verwendung der Polymerisatzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-12 als Absorptionsmittel in Konstruktionen zur Aufnahme von Körperflüssigkeiten.
22. Verwendung der Polymerisatzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-12 als Wasser und wässrige Flüssigkeiten absorbierende Komponente in strom- oder lichtleitenden Kabeln, als Komponente in Verpackungsmaterialien, als Bodenverbesserungsmittel und bei der Pflanzenzucht.
23. Verwendung der Polymerisatzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-12 als Absorptionsmittel für Wasser und wässrige Flüssigkeiten in vorzugsweise geschäumten Flächengebilden.

24. Verwendung der Polymerisatzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-12 als Trägersubstanz für Düngemittel oder andere Wirkstoffe, die wieder über einen längeren Zeitraum abgegeben werden.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft pulverförmige, vernetzte Polymerzusammensetzungen, die

- a) 55 - 99,9 Gew-% wenigstens eines polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, polymerisierbaren, Säuregruppen enthaltenden Monomeren, die mindestens zu 25 Mol-% neutralisiert sind,
- b) 0 - 40 Gew-% polymerisierten ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,
- c) 0,01 - 5,0, vorzugsweise 0,1 - 2,0 Gew-% eines oder mehrerer Vernetzungsmittel,
- d) 0 - 30 Gew-% eines wasserlöslichen Polymeren,

enthalten, wobei die Gewichtsmengen a) bis d) auf die wasserfreie Polymerisatzusammensetzung bezogen sind und die Summe dieser Komponenten immer 100 Gew-% ergeben und die durch kontinuierliche Polymerisation erhältlich ist, bei der mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert wird. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.